

(54) PHOTSENSITIVE COMPOSITION

- (11) 62-151845 (A) (43) 6.7.1987 (19) JP
 (21) Appl. No. 60-292204 (22) 26.12.1985
 (71) MITSUBISHI CHEM IND LTD(1) (72) HIROSHI TOMIYASU(3)
 (51) Int. Cl.⁴ G03C1/72, G03F7/08

PURPOSE: To obtain a photosensitive composition enhanced in sensitivity without deteriorating performances, such as development allowance, by incorporating an o-quinonediazide compound, an alkalisoluble resin, and a specified addition polymerized organic polymer acid in the photosensitive composition.

CONSTITUTION: The photosensitive composition contains the o-quinonediazide compound, the alkali-soluble resin, and the addition polymerized organic polymer acid having organic acid structural units in an amount of $\geq 70\text{wt}\%$. The o-quinonediazide compound to be used is, preferably, such as the ester of a hydroxyl compound with benzoquinone-1,2-diazidosulfonic acid or naphthoquinone-1,2-diazidosulfonic acid, and it is used, preferably, in an amount of 5~80wt% of the total solids. At the hydroxyl compound, a phenol formaldehyde resin, cresol formaldehyde resin, or the like are preferable, and these resins are preferable, too, as the alkali-soluble resin. The alkali-soluble resin is contained, preferably, in an amount of 30~90wt% of the total solids, and it is preferred to add the organic polymer acid, preferably, in an amount of 0.1~20wt% of the total solids.

(54) PHOTSENSITIVE LITHOGRAPHIC PLATE

- (11) 62-151846 (A) (43) 6.7.1987 (19) JP
 (21) Appl. No. 60-292205 (22) 26.12.1985
 (71) MITSUBISHI CHEM IND LTD(1) (72) HIROSHI TOMIYASU(3)
 (51) Int. Cl.⁴ G03C1/72, G03C1/00, G03F7/02

PURPOSE: To obtain a photosensitive lithographic plate enhanced in sensitivity without losing any balance among various performances by forming a photosensitive layer containing an o-quinonediazide compound, an alkali-soluble resin, and a lactone compound on a support.

CONSTITUTION: The photosensitive layer formed on the support contains the o-quinonediazide compound, the alkali-soluble resin, and the lactone compound. The o-quinonediazide to be used is, preferably, such as the ester of a hydroxyl compound with benzoquinone-1,2-diazidosulfonic acid or naphthoquinone-1,2-diazidosulfonic acid, and it is used, preferably, in an amount of 5~80wt% of the total solids. As the hydroxyl compound, phenol formaldehyde resin, cresol formaldehyde resin, or the like are preferable, and these resins are preferable, too, as the alkali-soluble resin. The alkali-soluble resin is contained, preferably, in an amount of 30~90wt% of the total solids, and it is preferred to add the lactone resin, preferably, in an amount of 0.05~20wt% of the total solids.

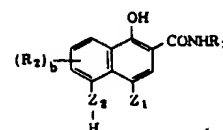
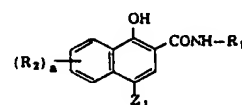
(54) SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

- (11) 62-151847 (A) (43) 6.7.1987 (19) JP
 (21) Appl. No. 60-294547 (22) 26.12.1985
 (71) FUJI PHOTO FILM CO LTD (72) YASUSHI ICHIJIMA(1)
 (51) Int. Cl.⁴ G03C7/34

PURPOSE: To obtain a silver halide color photographic sensitive material superior in sharpness and capable of forming a cyan dye image high enough in density even in the case of processing it with a bleaching solution weak in oxidation power or fatigued by incorporating at least each one of specified couplers and cyan couplers in said photosensitive material.

CONSTITUTION: The silver halide color photographic sensitive material contains at least one of the couplers represented by formula I and at least one of the cyan couplers represented by formulae II and III. In these formulae, A is a group to be allowed to release PDI by the coupling reaction with the oxidation product of a color developing agent; PDI is a group to be allowed to release a development inhibitor after the release of PDI by the coupling reaction with said oxidation product; R₁ is an aromatic group or a heterocyclic group; R₂ is a group substitutable at the naphthol ring; R₃ is an aliphatic group; (a) is an integer of 0~4; (b) is an integer of 0~3; X₁ is H or a group releasable by the coupling; Z₂ is -O-, -S-, or R₄-N=; R₄ is H or an organic substituent; and Z₁ is not converted into a development inhibitor or a group containing it.

A - P D I



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-151845

⑬ Int. Cl.⁴

G 03 C 1/72
G 03 F 7/08

識別記号

3 2 1
1 0 3

庁内整理番号

7267-2H

⑭ 公開 昭和62年(1987)7月6日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 感光性組成物

⑯ 特 願 昭60-292204

⑰ 出 願 昭60(1985)12月26日

⑱ 発 明 者 富 安 寛 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合
研究所内
⑲ 発 明 者 浦 野 年 由 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合
研究所内
⑳ 発 明 者 左 々 信 正 日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
㉑ 発 明 者 山 本 毅 日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
㉒ 出 願 人 三菱化成工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
㉓ 出 願 人 小西六写真工業株式会 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
社
㉔ 代 理 人 弁理士 渡 邊 一 平

明 細 書

1. 発明の名称

感光性組成物

2. 特許請求の範囲

(1) o-キノンジアジド化合物、アルカリ可溶性樹脂、及び有機酸基を含む構成単位を70重量%以上有する付加重合高分子有機酸を含有することを特徴とする感光性組成物。

(2) 付加重合高分子有機酸の分子量が500以上である特許請求の範囲第(1)項記載の感光性組成物。

(3) 付加重合高分子有機酸の分子の分散度が1~10である特許請求の範囲第(2)項記載の感光性組成物。

(4) o-キノンジアジド化合物が、ヒドロキシル化合物とベンゾキノン-1,2-ジアジドスルホン酸またはナフトキノン-1,2-ジアジドスルホン酸とのエステルである特許請求の範囲第(1)項記載の感光性組成物。

(5) ヒドロキシル化合物が、フェノール・ホル

ムアルデヒド樹脂、クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、ピロガロール・アセトン樹脂またはレゾルシン・ベンズアルデヒド樹脂である特許請求の範囲第(4)項記載の感光性組成物。

(6) アルカリ可溶性樹脂が、クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂又はフェノール・クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂である特許請求の範囲第(1)項記載の感光性組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は高感度化した平版印刷版及びフォトレジスト用光可溶性性の感光性組成物に関するものであり、特にo-キノンジアジド化合物とノボラック樹脂等からなる光可溶性組成物に付加重合高分子有機酸を添加して高感度化した感光性組成物に関するものである。

(従来の技術)

o-キノンジアジド化合物に活性光線を照射し、5員環のカルボン酸を生じさせたアルカリ可溶性のボジ型感光性組成物は、平版印刷版の製造

やフォトレジストとして工業的に広く用いられている。従来、この α -キノンジアジド化合物とノボラック樹脂からなる光可溶化組成物は、光重合反応あるいは光架 反応を利用したネガ型感光性組成物に比べ、感度が低く、長い作業時間を必要とした。この作業時間の短縮の要望から、感度を高める方法について今まで種々の試みがなされてきた。

このような方法としては、 α -キノンジアジド化合物の量を少なくする、あるいはバインダー樹脂の分子量を下げ感度を高める方法等がある。また、第三成分を添加して感度を向上させようとする試みとしては、例えば特公昭56-19619号公報に、ヒダントイン類及び α -安息香酸スルフィミドの添加によって感度を高める方法が記載されている。

また、特公昭46-42449号公報には、トリフェニルメタン系色素のシアニド、ベンズアルデヒド-m-トリヒドラジン、ハロゲン化炭化水素、アゾ色素を添加する方法が記載されている。

分子有機酸を添加することによって、前記目的を達成し得る高感度化された感光性組成物が得られることを見出した。

即ち、本発明によれば、 α -キノンジアジド化合物、アルカリ可溶性樹脂、及び有機酸基を含む構成単位を70重量%以上有する付加重合高分子有機酸を含有する感光性組成物が提供される。

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明において用いられる α -キノンジアジド化合物は、少なくとも1つの α -キノンジアジド基、好ましくは α -ベンゾキノンジアジド基または α -ナフトキノンジアジド基を有する化合物であって、種々の構造の公知の化合物、例えばジェイ・コサー著「ライトセンシティブシステムズ」(ジョン・ウィリー・アンド・サムズ社 1965年発行)第339頁~第353頁に詳細に記載されている化合物を包含する。

本発明に用いられる α -キノンジアジド化合物としては、種々のヒドロキシル化合物とベンゾキノン-1, 2-ジアジドスルホン酸、ナフトキノ

さらに、特開昭55-73045号公報には、ヒドロキシベンゾフェノンとホルムアルデヒドとの縮合生成物を添加する方法、特開昭60-150047号公報には、ビスフェノール化合物を添加する方法、特公昭56-30850号公報及び特開昭58-11932号公報には環状酸無水物を添加する方法などが記載されている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、上記した従来方法のいずれにおいても、現像性などの他の性能を低下させることなく感度の向上した感光性組成物は得られていない。

従って本発明の目的は、高感度化された感光性組成物を提供することにある。更には現像許容性など他の性能を低下させることなく高感度化された感光性組成物を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

そこで、本発明者らは、種々研究を重ねた結果、 α -キノンジアジド化合物とアルカリ可溶性樹脂からなる感光性組成物に、特定の付加重合高

シ-1, 2-ジアジドスルホン酸等とのエステルが好適である。ここで、ヒドロキシル化合物としては、フェノール、クレゾール及びビロガロール等のフェノール類とホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド及びアセトン等のカルボニル基含有化合物との縮合樹脂、特に、酸性触媒存在下での縮合により得られる樹脂が挙げられる。

好ましいヒドロキシル化合物としては、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、ビロガロール・アセトン樹脂、レゾルシン・ベンズアルデヒド樹脂、特に好ましくは、ビロガロール・アセトン樹脂が挙げられる。

本発明の α -キノンジアジド化合物の代表的な具体例としては、ベンゾキノン-1, 2-ジアジドスルホン酸またはナフトキノン-1, 2-ジアジドスルホン酸とフェノール・ホルムアルデヒド樹脂またはクレゾール・ホルムアルデヒド樹脂とのエステル、特開昭56-1044号公報に記載されているナフトキノン-1, 2-ジアジド-5

スルホン酸とレゾルジン-ベンズアルデヒド樹脂とのエステル、米国特許第3,635,709号明細書に記載されているナフトキノ-1,2-ジアジスルホン酸とピロガロール・アセトン樹脂のエステル、特開昭55-76346号公報に記載されているナフトキノ-1,2-ジアジド-5-スルホン酸とレゾルジン-ピロガロール・アセトン共重合体とのエステルが挙げられる。その他有用な α -キノンジアジド化合物としては、特開昭50-117503号公報に記載されている末端にヒドロキシル基を有するポリエステルに α -ナフトキノンジアジドスルホニルクロリドをエステル化反応させたもの、特開昭50-113305号公報に記載されているような p -ヒドロキシスチレンのホモポリマーまたは他の共重合し得るモノマーとの共重合体に α -ナフトキノンジアジドスルホニルクロリドをエステル化反応させたもの、特公昭54-29922号公報に記載されているビスフェノール・ホルムアルデヒド樹脂と α -キノンジアジドスルホン酸とのエステ

ル、米国特許3,859,099号明細書に記載されているアルキルアクリレート、アクリロイルオキシアルキルカルボネート、ヒドロキシアルキルアクリレートの共重合体と α -キノンジアジドスルホニルクロリドとの縮合物、特公昭49-17481号公報記載のステレンとフェノール誘導体との共重合生成物と α -キノンジアジドスルホン酸との反応生成物、米国特許第3,759,711号明細書に記載されているような p -アミノステレンと他の共重合しうるモノマーとの共重合体と α -ナフトキノンジアジドスルホン酸または α -ナフトキノンジアジドカルボン酸とのアミド、ポリヒドロキシベンゾフェノンと α -ナフトキノンジアジドスルホニルクロリドとのエステル化合物、等が挙げられる。

本発明におけるこれらの α -キノンジアジド化合物の含有量は感光性組成物の全固形分に対し5~80重量%が好ましく、特に好ましくは、10~50重量%である。

次に本発明におけるアルカリ可溶性樹脂として

は、フェノール類とアルデヒド類を酸性触媒存在下で縮合して得られるものが使用できる。該フェノール類としては、例えばフェノール、 m -、 p -クレゾール及び、 p -置換フェノール等が挙げられる。該アルデヒド類としては、ホルムアルデヒドが挙げられる。好ましいアルカリ可溶性樹脂は、フェノール類とホルムアルデヒドとの縮合により得られる所謂ノボラック樹脂であり、例えばフェノール・ホルムアルデヒド樹脂、クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、特開昭55-57841号公報に記載されているようなフェノール・クレゾール・ホルムアルデヒド共重合体樹脂、特開昭55-127553号公報に記載されているような p -置換フェノールとフェノールもしくはクレゾールとホルムアルデヒドとの共重合体樹脂等が挙げられる。特に、 m -及び p -クレゾールとホルムアルデヒドとの縮合物、およびフェノール、 m -及び p -クレゾールとホルムアルデヒドとの縮合物が好適である。本発明におけるこれらのアルカリ可溶性樹脂の含有量は、

感光性組成物の全固形分に対し、30~90重量%が好ましく、特に好ましくは50~85重量%である。

本発明において使用される付加重合高分子有機酸としては、分子中にスルホン酸基、スルフィン酸基、ホスフィン酸基、カルボン酸基等の有機酸基を含む構成単位を70重量%以上、好ましくは75重量%以上有する付加重合高分子の通常分子量500以上の化合物である。

従来、特開昭60-88942号公報に記載されているような α -ナフトキノンジアジド化合物を含有する感光性組成物中に、可視性を改良するために、 p -トルエンスルホン酸、 p -デシルベンゼンスルホン酸等の有機酸を添加することが知られているが、かかる有機酸では本発明の目的が十分に達成できないので、本発明においては、上述の様な高分子の有機酸を使用することが重要である。

付加重合高分子有機酸について、更に詳述するに、高分子有機酸の酸基を有するモノマー単位と

しては、アクリル酸、メタアクリル酸、*p*-スチレンカルボン酸、ビニルフェニル酢酸、ビニルベンゼン-3, 5-ジカルボン酸、ビニル酢酸、エチレンジカルボン酸、ビニルトルエンカルボン酸、 α -メチルスチレンカルボン酸、*p*-スチレンスルホン酸、ビニルベンゼン-3, 5-ジカルボン酸、エチレンジスルホン酸、ビニルトルエンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸、1-ブテン-1-スルホン酸、*p*-スチレンケイ酸、*p*-ビニルフェニルシランカルボン酸、*p*-スチレンホスフィン酸、エチレンホスフィン酸、ビニルトルエンホスフィン酸、 α -メチルスチレンホスフィン酸、*p*-スチレンホスホン酸、エチレンホスホン酸、1-プロペン-1-ホスホン酸、ビニルトルエンホスホン酸、 α -メチルスチレンホスホン酸等のモノマーから誘導されるもの等の付加重合性不飽和基を有するモノマーが挙げられる。これらは適宜1つ又は2つ以上が選択され重合されるか、あるいは、これらのモノマーと、30重量%以下、好ましくは25重量%

以下の他のモノマーと共に重合される。共重合させる相手の他のモノマーとしてはアルキルアクリレート類、アルキルメタクリレート類、スチレン類等が可能であり、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン等があり、またアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、*N*-*sec*-ブチルアクリルアミド、*N*-*tert*-ブチルアクリルアミド、*N*, *N*-ジブチルアクリルアミド、*N*-*tert*-ブチルメタクリルアミド、酢酸ビニルなどが挙げられる。

これらの内でも本発明で特に好ましい酸基を有するモノマーは、アクリル酸、メタアクリル酸、

p-スチレンカルボン酸、*p*-スチレンスルホン酸等であり、また特に好ましい共重合させる相手のモノマーは、スチレン、メチルメタクリレート、アクリロニトリルである。

有機酸の合成法及び物理、化学的な性質については、例えばサウル・パタイ著「ザ・ケミストリーオブアシッドデリバティブズ」(ジョン・ウィリー・アンド・サンズ社 1979年発行)に詳しく記載されている。

本発明に使用される高分子有機酸の分子量範囲は、好ましくは、重量平均分子量 M_w 1,000~10,000、特に好ましくは重量平均分子量 M_w 2,000~10,000の範囲であり、また、分散度 M_w/M_n は1~10、好ましくは1~8の範囲である。(ここで M_n は数平均分子量を示す)

また、高分子有機酸中に含まれる酸基を有するモノマー単位の量は1~100モル%の範囲が適当であり、好ましくは10~100モル%の範囲である。

高分子有機酸の添加量は、本発明の感光性組成物の全固形分に対し0.1~20重量%が好ましく、より好ましくは1~15重量%である。添加量が0.1重量%より低いと増感効果が低下し、また、20重量%を超えると現像性が低下する傾向になるので上記範囲で使用するのが好ましい。

本発明の感光性組成物には前記の成分以外に更に必要に応じて、各種添加剤を加えることができる。例えば、感脂性を向上させるために特公昭50-36206号公報、米国特許第4,123,279号明細書等に記載されている親油性のフェノール・ホルムアルデヒド樹脂及び*p*-置換フェノール・ホルムアルデヒド樹脂を添加することができる。*p*-置換フェノール・ホルムアルデヒドの置換基として、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、オクチル基、ベンジル基、クミル基などの短鎖炭素原子数4~10個のアルキル基、フェニル基、トリル基などのようなアリール基が挙げられる。

また、上記フェノール・ホルムアルデヒド樹脂とハロゲンスルホン基を有する α -キノンジア

ジド化合物とを縮合させたものも有効に用いることができる。

塗布性を改良す 添加剤として、セルロースアルキルエーテル類、エチレンオキサイド系界面活性剤、含フッ素系界面活性剤を加えることができる。

塗膜の可撓性を改良するために可塑剤を加えることができる。例えば、フタル酸ジブチルフタル酸ジオクチル酸等のフタル酸エステル類、ブチルグリコレート、エチルフタリールエチルグリコレート等のグリコールエステル類、トリフェニルホスフェート、トリクレシルホスフェート等の磷酸エステル、アジピン酸ジオクチル等の脂肪族二塩基酸エステル類等が有効である。

更に、露光により可視画像を形成させるためプリントアウト材料を添加することができる。プリントアウト材料は露光により酸もしくは遊離基を生成する化合物と、これと相互作用することによってその色調を覆える有機染料より成る。露光により酸もしくは遊離基を生成する化合物として

は、例えば特開昭50-36209号公報に記載のナフトキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホン酸ハロゲン、特開昭53-36223号公報に記載のトリハロメチル-2-ピロンやトリハロメチル-トリアジン、特開昭55-6244号公報に記載されているナフトキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホン酸クロライドと電子吸引性置換基を有するフェノール類、またはアニリン類とのエステル化物、特開昭55-77742号公報に記載のハロメチル-ビニル-オキサジアゾール化合物およびジアゾニウム塩等が挙げられる。また、有機染料としては、ビクトリアビュアーブル-BOH（保土ヶ谷化学調製）、パテントビュアーブル（住友三興化学工業調製）、オイルブルー-#603（オリエント化学工業調製）、スーダンプル-11（BAS F製）、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーン、フクシン、メチルバイオレット、エチルバイオレット、メチルオレンジ、ブリリアントグリーン、コンゴレッド、エオシン、ローダミン6G等を挙げることがで

きる。また感光層と支持体との接着性を改良する目的で、特開昭51-52002号公報に記載されているシランカップリング剤（例えばアミノアルコキシシラン化合物）等の接着性改良剤を添加することができる。

また、感光層の耐摩耗性を改善するためにエポキシ樹脂、塩化ビニルと酢酸ビニルの共重合体、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、エチルセルロース、アセチルブチルセルロース、ポリウレタン等の親油性高分子等を添加することができる。

本発明の感光性組成物は、上記各成分を溶媒に溶かして支持体上に塗布される、使用し得る溶媒としては、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、シクロヘキサノール、メチルエチルケトン、トルエン、シクロヘキサノン、エチレンジクロライド、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルフォキシド等があり、これらを単独あるいは混合して使用する。塗布溶液中の

固形分の濃度は2~50重量%が適当である。また塗布量としては平版印刷版材料の場合、一般的に固形分として0.5~5g/m²であり、好ましくは1.5~3g/m²である。塗布方法は従来公知の方法、例えば、回転塗布、ワイヤーバー塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ロール塗布、ブレード塗布及びカーテン塗布などが可能である。

本発明の感光性組成物を塗布する支持体は、アルミニウム板、亜鉛、銅等の金属板、及び亜鉛、銅、クロム等が蒸着あるいはラミネートされた金属、紙、プラスチック、ガラス等が挙げられる。最も好ましいのはアルミニウム板である。アルミニウム板の支持体の場合には、砂目立て処理、脱脂処理、陽極酸化処理及び必要により封孔処理等の表面処理がされていることが好ましい。これらの処理には公知の方法を適用することができる。砂目立て処理する方法としては、ブラシ研削法、ボール研削法等の機械的な粗面化法、化学研削法、電解エッチング法及び機械的粗面化法と電

解的粗面化法とを組合せたものが挙げられる。

脱脂処理方法としては、アルカリエッチング法及び硫酸デスマット法等が挙げられる。陽極酸化は例えば硝酸、クロム酸、ホウ酸、硫酸等の無機酸、もしくはシュウ酸、スルファミン酸等の有機酸の単独又はこれらの酸2種以上を混合した水溶液又は非水溶液中アルミニウム板を陽極として電流を通じることによって行われる。更に封孔処理は、珪酸ソーダ水溶液、熱水及び若干の無機塩又は有機塩の熱水溶液に浸漬するか水蒸気浴によって行われる。

本発明の感光性組成物を塗設した平版印刷版材料は、透明陽画フィルムを通してカーボンアーク灯、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、タングステンランプ等の光源により露光し、次いでアルカリ性水溶液で現像することにより未露光部分のみが支持体表面に残り、ポジポジ型のレリーフ像ができる。

現像に使用される現像液はアルカリ性であればよく、アルカリ水溶液の具体例としては、水酸化

ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、メタ珪酸ナトリウム、第三リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、ギ酸ナトリウム等の水溶液が挙げられる。また該現像液中に必要に応じてアニオン性界面活性剤、両性界面活性剤やアルコール等の有機溶媒を加えることができる。

(発明の効果)

以上説明した通り、本発明の感光性組成物を感光層として塗布することにより、感光性に優れかつ現像性など他の性能を損なわない平版印刷版材料及びフォトレジスト材を得ることができる。またこの印刷版により高画質の印刷物を多数枚得ることができる。

(実施例)

以下、実施例によって、本発明を具体的に説明する。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例1～3)

厚さ0.24ミリのアルミニウム板を20%硝酸ナトリウム水溶液に浸漬して脱脂処理を行った後、0.4モル塩酸水溶液中で25℃、電流密度40A/dm²で30秒間電解エッチングした。次いで4%水酸化ナトリウム水溶液でデスマット処理を施した後、30%硫酸水溶液中で30℃、電流密度5A/dm²の条件で20秒間陽極酸化処理を行った。このときの陽極酸化量は2g/m²であった。更にこの板を熱水処理し、以下の組成の感光性液を回転塗布し、100℃、3分間乾燥を施して平版印刷版材料を得た。乾燥後の塗布量は2.0g/m²であった。

ナフトキノン-1,2-ジアジド-5-スルホン酸クロリドとレゾルシン・ベンズアルデヒド樹脂とのエステル化物(感光体[I])、数平均分子量M_n=1200、重量平均分子量M_w=3100、エステル化率25モル%

2.2g

フェノールとm-,p-混合クレゾールとホ

ルムアルデヒドとの共縮合化合物(ノボラック樹脂[I])、数平均分子量M_n=2300、重量平均分子量M_w=11,000、フェノールとm-,p-クレゾールのモル比がそれぞれ40:36:24)

6.0g

下記表1に記載の付加重合高分子有機酸

0.45~0.61g

2-トリクロロメチル-5-[β-(2'-ベンゾフリル)ビニル]-1,3,4-オキサジアゾール

0.03g

エチルセロソルブ

68g

メチルセロソルブ

33g

尚、分子量の測定は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)(日立製作所製635型)により、室温下、昭電工機製分離カラム[ショダックス(shodex)A802、A803、及びA804から成る3連カラム]で、テトラヒドロフランを溶媒に用いて行った。この時の流速は1.5ml/min、また測定された分子量はポリスチレン換算である。

このようにして得られた平版印刷版材料について適正露光感度、アンダー現像性（現像能力が低下した現像液に対する現像性）、オーバー現像性（現像能力が過剰になった現像液に対する現像性）、及び露光可視両性について比較例とともに以下の様にして検討した。

適正露光感度は次のような方法で検討された。平版印刷版材料を2KWメタルハライドランプ（岩崎電気機製、アイドルフィン2000）で80cmの距離から、ステップタブレット（濃度差0.15、21段階、イーストマンコダック社製NO.2）を通して密着露光し、次に標準現像（小西写真工業機製、ポジ型PS版用現像液SDR-1の8倍希釈液を用い、25℃、45秒間の現像）を行った。21段階のグレースケールで4段階目が完全にクリアとなる光量を適正露光量（mJ）とし、露光感度を評価した。

オーバー現像性は、平版印刷版材料を適正露光量で露光した後、SDR-1の4倍希釈液、25℃にて90秒間現像した時のグレースケールにお

けるベタ段数（感光層が完全に残存している最低の段数）を測定し、これと標準現像した際のベタ段数との差を求め評価した。このベタ段数差が小さい程、未露光部の侵食は少なくオーバー現像性は良いことになる。アンダー現像性は、SDR-1の8倍希釈、25℃、45秒間現像した平版印刷版を用い、牧葉オフセット印刷機で、上質紙に印刷した印刷物の地汚れを3段階評価した。

上記各特性の結果を表1に示した。

（比較例1）

実施例1の感光性塗布液において、ポリアクリル酸を使用しないこと以外は全く同じ処方力で平版印刷版材料を得、同様にして各特性を評価した。結果を表1に示した。

（比較例2）

実施例1の感光性塗布液において、ポリアクリル酸を使用する代わりに無水マレイン酸0.53gを使用したこと以外は全く同じ処方力で平版印刷版材料を得、同様にして各特性を評価した。結果を表1に示した。

（比較例3）

実施例1において、ポリアクリル酸の代わりにp-トルエンスルホン酸0.42gを使用する場合は同様にして平版印刷版材料を得、同様にして各特性を評価した。結果を表1に示した。

（以下、余白）

表1 性能評価表

	高分子有機酸	感度 (適正露光量)	現像許容性	
		m J	オーバー 現像性 (段数)	アンダー 現像性
実施例1	ポリアクリル酸 0.52g (Mw:900, Mn/Mn:5)	405	+3.5	○
実施例2	ポリp-スチレンカルボン酸 0.45g(Mw:1200, Mn/Mn:3)	450	+3	○
実施例3	ポリp-スチレンスルホン酸 0.61g(Mw:800, Mn/Mn:4)	430	+3.5	○
比較例1		810	+3	○
比較例2	無水マレイン酸	580	+6	×
比較例3	p-トルエンスルホン酸	605	+3	△

表1のアンダー現像性において、○印は汚れがなく、△印はやや汚れ、×印は汚れが著しいことを示している。

以上の結果から本発明の感光性組成物を用いた平版印刷版は、従来の塩化酸無水物より増感効果が大きく、また、現像性および露光可視性が優れていることが判った。一方、比較例2～3の感光性平版印刷版は感度が上昇しているものの、現像性が著しく低下していることが判った。

(実施例4)

実施例1の感光性塗布液における感光体〔I〕の代わりに以下の感光体〔II〕を用いて増加量を1.8g、ノボラック樹脂〔I〕の増加量を7.4gに変え、その他は全く同じ処方で平版印刷版材料を得た。この平版印刷版材料を実施例1と同じく、最適露光量、現像性について評価した。その結果、最適露光量は430mJであり、現像性は良好であった。

感光体〔II〕

ナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホ

酸クロリドとビロガロールアセトン樹脂とのエステル化物(数平均分子量 $M_n = 1100$ 、重量平均分子量 $M_w = 3000$ 、エステル化率27モル%)

(実施例5)

実施例2のポリp-スチレンカルボン酸の代わりにポリp-スチレンホスホン酸($M_w = 800$ 、 $M_w/M_n = 3$)を0.52g用い、その他は全く同じ処方で平版印刷版材料を得たところ、現像性は良好で、最適露光量は410mJであった。また、消去性もきわめて優れていた。

代理人 飯野一平